

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ПРИМЕСЕЙ В UF_6 МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ИХ ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ КРИОГЕННЫМ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ

Б.Г. Джаваев, О.В. Елистратов
624130, г. Новоуральск, ул. Дзержинского, 2
Уральский электрохимический комбинат, ЦЗЛ

Джаваев Борис Григорьевич - руководитель группы товарного контроля и стандартных образцов центральной заводской лаборатории Уральского электрохимического комбината.

Область научных интересов: масс-спектрометрический изотопный и элементный анализ урана и его соединений.

Елистратов Олег Владимирович - инженер группы товарного контроля и стандартных образцов центральной заводской лаборатории Уральского электрохимического комбината.

Область научных интересов: масс-спектрометрический изотопный и элементный анализ урана и его соединений.

Согласно спецификациям и техническим условиям на сырьевой и обогащенный гексафторид урана содержание в нем W, Mo, Si, V, P, S и В не должно превышать установленных допустимых значений. Перечисленные элементы образуют летучие фториды, поэтому определение их содержания является наиболее важной задачей, стоящей перед системой аналитического контроля качества гексафторида урана.

Прямой метод определения примесей является метод, при котором UF_6 без какой-либо пробоподготовки через игольчатый напекатель вводится в источник ионов масс-спектрометра [1]. При этом молярная концентрация i -й примеси рассчитывается по формуле, %:

$$C_i = \frac{J_i / K_i}{\sum_n J_n / K_n + J_{UF_5^+}} \cdot 100, \quad (1)$$

где J_i - истинная (с учетом фона) интенсивность i -й примеси;

K_i - коэффициент относительной чувствительности для i -й примеси;

$J_{UF_5^+}$ - сумма средних значений интенсивностей пиков $^{238}UF_5^+$ и $^{235}UF_5^+$.

Значения массовых чисел (m/e) и коэффициенты относительной чувствительности K_i для анализируемых соединений приведены в табл. 1.

Таблица 1

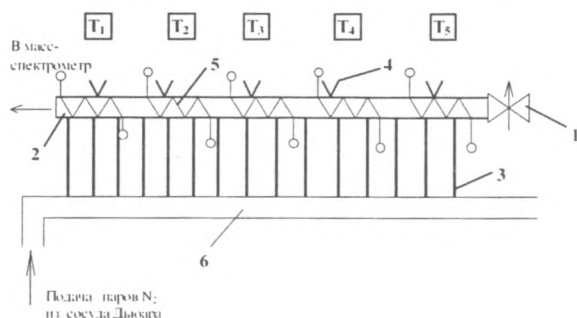
Коэффициенты относительной чувствительности соединений

Соединение	Анализируемый фрагмент	Массовое число	Коэффициент отн. чувствительности
WF_6	WF_5^+	279	0.7
MoF_6	MoF_5^+	187	0.2
PF_5	PF_4^+	107	2.0
POF_3	POF_3^+	104	1.5
VOF_3	VOF_2^+	105	0.5
CrO_2F_2	CrF_2^+	90	0.4
SiF_4	SiF_3^+	85	2.5
BF_3	BF_2^+	49	1.2

Главными ограничениями использования прямого метода измерений являются недостаточные пределы обнаружения примесей ($\sim 10^{-2}$ мол.%).

Для повышения чувствительности используют различные способы предварительного концентрирования примесей: "вымораживание" основного компонента в области форвакуума, сорбции на NaF и другие [2]. Так, в последнее время хорошо себя зарекомендовал относительный метод измерений с криогенным концентрированием примесей на высоком вакууме, при котором пределы обнаружения примесей уменьшаются в среднем для всех соединений в 1000 раз.

Принцип действия установки концентрирования (см. рис.) основан на частичном удалении гексафторида урана из анализируемой газовой смеси путем его конденсации в концентраторе при температуре 190÷220К. Благодаря более высоким значениям упругости паров, в сравнении с UF_6 и малым содержаниям в смеси, определяемые примеси свободно проходят через концентратор и поступают в ионизационную камеру масс-спектрометра.



Принципиальная схема установки криогенного концентрирования на высоком вакууме:

1 - игольчатый натекаль; 2 - концентратор;
3 - холодоподводящие элементы; 4 - термопары;
5 - обмотки нагрева; 6 - трубопровод; T_i - значения температур, $T_i < T_{i+1}$

Через игольчатый натекаль 1 газ поступает в концентратор 2 (никелевая трубка длиной 0.7 м с внутренним диаметром 0.004 м). По трубопроводу 6 проходит азот, испаряемый из сосуда Дьюара. Концентратор и трубопровод соединены холодоподводящими элементами 3. Изменяя расход азота через трубопровод 6 и подвод тепла с помощью пяти обмоток нагрева 5 на каждом из пяти участков концентратора, можно установить определенную температуру и, таким образом, создать постоянный градиент температур по всей длине концентратора. Термопары 4 служат для измерения температур каждого участка. Вся система концентрирования помещена в термоизоляционный кожух.

Давление гексафторида урана в ионизационной камере соответствует упругости пара при температуре наиболее "холодной" точки концентратора T_1 (~190К).

Производя поочередные напуски калибровочной смеси и пробы в масс-спектрометр, определяют множитель E_i , равный отношению интенсивностей аналитических сигналов i -й примеси в пробе и калибровочной смеси (КС):

$$E_i = \frac{1}{n} \cdot \sum_{m=1}^n \frac{I_{im}^{np}}{I_{im}^{kc}}, \quad (2)$$

где n - количество пар напусков пробы и КС.

Истинное значение молярной доли i -й примеси в пробе определяют по формуле:

$$C_i = E_i \cdot C_i^{kc} \cdot \frac{P_{kc}}{P_{np}}, \quad (3)$$

где C_i^{kc} - значение молярной доли i -ой примесей в калибровочной смеси (устанавливается по приготовлению);

$P_{kc} \cdot P_{np}$ - давление газа калибровочной смеси и пробы перед дозирующим вентилем 1 (см. рисунок).

Если в калибровочной смеси нет определяемой j -й примеси, тогда, используя коэффициенты относительной чувствительности, ее содержание можно определить по i -й примеси:

$$C_j = E_{ij} \cdot C_i^{kc} \cdot \frac{P_{kc}}{P_{np}} \cdot \frac{K_i}{K_j}, \quad (4)$$

где

$$E_{ij} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{m=1}^n \frac{I_{jm}^{np}}{I_{im}^{kc}},$$

K_i и K_j - коэффициенты относительной чувствительности i -й и j -й примесей.

Данный метод не требует предварительной пробоподготовки и поэтому является более привлекательным в сравнении с другими методами при технологическом контроле производства и контроле товарной продукции. Однако, как показывает опыт многолетнего использования данной методики, иногда возникают проблемы, связанные с реализацией заявленных в методике показателей точности по следующим элементам: бор, фосфор и ванадий.

Причиной неустойчивости метрологических характеристик по данным элементам являются процессы взаимодействия анализируемых соединений с достаточно большой (~500 см²) поверхностью концентратора. Проведенные исследования позволили выявить природу физико-химических процессов, происходящих в концентраторе.

Во-первых, установлено наличие процесса "упаковки" молекул примесных соединений молекулами UF₆.

Время адсорбции молекул на поверхности концентратора для различных соединений, присутствующих в UF₆ в виде примесей, различно. Чем больше время адсорбции, тем выше вероятность для данного соединения оказаться в толще конденсируемого UF₆. Сравнение объемов различных газов, адсорбированных 1 г адсорбента при постоянных температурах и давлении, показывает, что адсорбция увеличивается с возрастанием температуры кипения газа [3]. И хотя последовательности обеих величин не всегда соблюдаются, наличие корреляции является несомненным. Сравнение температур кипения для исследуемых соединений, согласно [4], показывает, что для гексафторидов вольфрама и молибдена и для оксифторида ванадия потери, вызванные процессами "упаковки" молекулами UF₆ могут быть значительными (табл. 2).

Таблица 2

Значения температур кипения и плавления для различных соединений

Соединение	T _{плавления} , К	T _{кипения} , К
UF ₆	337.2	324.4
WF ₆	275.2	290.5
MoF ₆	290.7	307.0
VOF ₃	573	753
PF ₅	179.5	188.6
POF ₃	231.1	233.2
CrO ₂ F ₂	205.2	301.4
SiF ₄	186.4	177.5
BF ₃	144.8	172.8

Действительно, при увеличении разности между температурами соседних участков концентратора с 10 до 40°C интенсивности выходных сигналов WF₆ и MoF₆ уменьшаются более чем в шесть раз. Исследования показали,

что для оптимального прохождения через концентратор этих соединений разность температур между соседними участками концентрирования не должна превышать **5+7°C**.

Во-вторых, отмечено влияние на метрологические характеристики метода процессов, вызванных различной химической активностью примесных соединений. При попадании в концентратор паров воды происходит полная потеря более гигроскопичных соединений: BF₃, PF₅ и VOF₃, вызванная образованием нелетучих оксифторидов указанных соединений при взаимодействии с водой, адсорбированной на поверхности концентратора. Уменьшить данные потери можно, если в концентраторе использовать фторопластовую трубку. По-видимому, это вызвано более низкой адсорбционной способностью фторопластовой поверхности в сравнении с никелевой и, как следствие, меньшим содержанием воды, адсорбированной на поверхности.

Высокие сорбционная и химическая активности оксифторида ванадия делают его количественный анализ данным методом практически невозможным. Например, установлено, что VOF₃, превращаясь в нелетучие окислы, переводит уран в UF₆ при взаимодействии с коррозионными отложениями урана, присутствующими на поверхности концентратора. Методом криогенного концентрирования возможен лишь качественный анализ UF₆ на содержание VOF₃.

Заключение

Описанный выше метод масс-спектрометрического определения содержания микропримесей в UF₆ с предварительным их криогенным концентрированием может быть использован для концентрирования и других примесных соединений, имеющих более высокие значения давлений насыщенного пара и меньшие значения теплот кипения в сравнении с основным конденсируемым компонентом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Агафонов, И.Л., Девятых Г.Г. Масс-спектрометрический анализ газов и паров особой чистоты. М: Наука, 1980.
2. Мюллер Г., Гнаук Г. Газы высокой чистоты. М: Мир, 1968.
3. Брунауэр С. Адсорбция газов и паров. Том 1, М: Изд.иностр.лит., 1948.
4. Морачевский А.Г., Сладков И.Б. Физико-химические свойства молекулярных неорганических соединений: Справочник. С.-Пб: Химия, 1996.